

УДК 678.01:53:678.674-13

**ИЗУЧЕНИЕ СОПОЛИЭФИРОВ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ
И ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ МЕТОДОМ
ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА**

***Т. С. Храмова, Я. Г. Урман, О. А. Мочалова,
Ф. М. Медведева, И. Я. Слоним***

В целях модификации свойств полиэтилентерефталата (ПЭТФ) в процесс поликонденсации вводят наряду с диметилтерефталатом и этиленгликолем эфиры других дикарбоновых кислот и гликоли в различных соотношениях. Полученные таким образом сополиэфиры обладают рядом преимуществ по сравнению с ПЭТФ: лучшей растворимостью, позволяющей использовать их в качестве клеев; меньшей склонностью к кристаллизации, желательной при получении толстых пленок; лучшей окрашиваемостью и т. д.

При изучении сополиэфиров важное значение приобретает установление связи между составом и строением цепи сополимера и его физическими свойствами, в частности способностью к кристаллизации. Анализ сополиэфиров проводится обычно различными химическими и физическими методами, но, как правило, эти методы очень трудоемки, требуют предварительной калибровки и неприменимы для ряда мономерных пар. В последнее время при изучении сополимеров широко используется метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) высокого разрешения, позволяющий проводить прямое, быстрое и достаточно точное определение состава, и кроме того, что особенно важно, охарактеризовать распределение звеньев мономеров в цепи сополимера [1, 2]. Однако до последнего времени в литературе не было работ по изучению методом ЯМР высокого разрешения продуктов сополиконденсации. Лишь недавно появилось несколько работ, в которых методом ЯМР проводится анализ некоторых сополиэфиров [3—5].

Целью данной работы являлась разработка методов анализа состава и строения цепи сополиэфиров на основе этиленгликоля и дикарбоновых кислот (терефталевой, изофтальевой, фурандикарбоновой и себациновой) и изучение связи между составом и строением цепи сополимеров и их способностью к кристаллизации. Для решения этих вопросов в работе использован метод ЯМР.

Объекты и методика исследования

Объектами исследования были сополимеры трех типов: 1) полученные совместной поликонденсацией этиленгликоля (ЭГ) и диметиловых эфиров терефталевой (ТФК) и себациновой (СК) кислот; 2) полученные сополиконденсацией ЭГ и диметиловых эфиров терефталевой и 2,5-фурандикарбоновой (ФДК) (дегидрослизевой) кислот; 3) полученные сополиконденсацией ЭГ и диметиловых эфиров терефталевой и изофтальевой (ИФК) кислот.

Получение сополиэфиров проводили в две стадии. Первая — переэтерификация диметиловых эфиров кислот избытком ЭГ при 140—200° в течение 6—8 час. в присутствии катализатора — диацетата марганца (0,1 вес. %). После отгонки метанола температура повышалась до 220°; избыток ЭГ отгоняли. Вторая стадия — сополикон-

денсация диэтиленгликолевых эфиров двух дикарбоновых кислот, полученных в первой стадии. Реакция проходит при 220—260° в зависимости от состава сополимера при остаточном давлении менее 1 мм в течение 4—5 час. Катализатор — трехокись сурьмы (0,01 вес. %).

Удельные вязкости 0,5%-ных растворов сополимеров в *м*-крезоле при 20° были равны 0,20—0,33. Экспериментально определенный элементарный состав сополимеров совпадает с рассчитанным.

ПЭТФ и полизтиленцегидрослизат ПЭДС (гомополимер ФДК и ЭГ) растворяли в смеси фенол — тетрахлорэтан 1 : 3. Сополимеры растворяли в тетрахлорэтане. Спект-

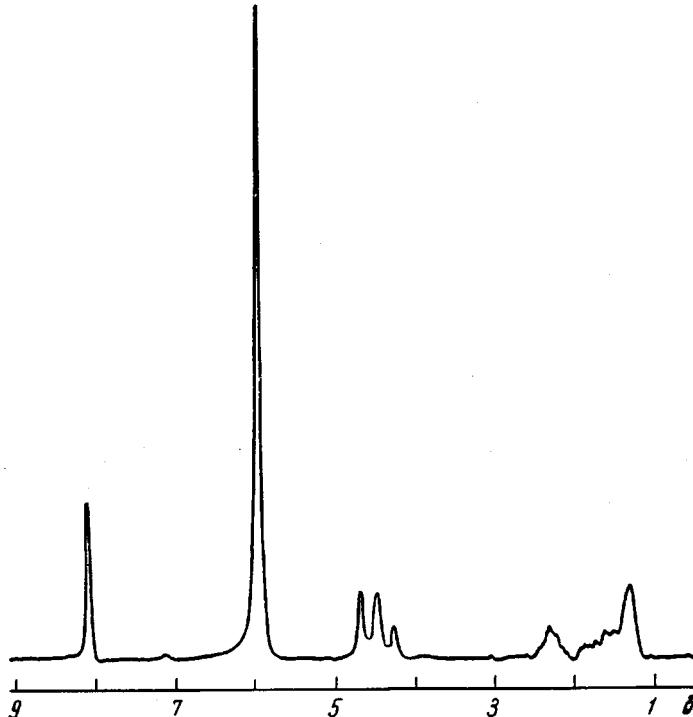


Рис. 1. Спектр ЯМР высокого разрешения раствора сополимера ЭГ — ТФК — СК в тетрахлорэтане при 125° (60 $M\mu$). Соотношение компонент ТФК : СК = 60 : 40.

ры ЯМР высокого разрешения 15—20%-ных растворов снимали на спектрометре ЦЛА [6] на частоте 60 $M\mu$ при 125°. Положение линий в спектрах выражали в δ-шкале (миллионные доли относительно тетраметилсилана).

Кристаллизацию предварительно закаленных образцов сополиэфиров проводили при 110° непосредственно в датчике спектрометра ЯМР широких линий [7] при непрерывной записи спектров. Расчет вторых моментов спектров проводили численным интегрированием с введением поправок на амплитуду модуляции и скорость прохождения области резонанса. Для контроля фазового состояния образцов до и после кристаллизации снимали рентгенограммы.

Анализ состава и строения цепи сополиэфиров методом ЯМР высокого разрешения

Сополимеры этиленгликоля с терефталевой и себациновой кислотами. Анализ состава сополимеров. Типичный спектр сополимера ЭГ — ТФК — СК приведен на рис. 1. Пики в области 1,3—2,3δ принадлежат протонам метиленовых групп СК, причем пик при 2,3δ — протонам

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{O}- \end{array}$

метиленовых групп, соседних с карбоксильной группой $-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$, а пики в более сильном поле — протонам остальных метиленовых групп $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$. Протоны ЭГ дают три пика — при 4,27; 4,47 и 4,70δ, протоны растворителя — тетрахлорэтана — пик при 5,95δ (в согласии

с [8]), протоны ТФК — пик при 8,1δ. Площади пиков в области 1,3—2,3δ (S_1) и при 8,1δ (S_2) пропорциональны числу звеньев СК и ТФК, соответственно, в цепи сополимера. Учитывая число протонов в звеньях СК и ТФК, определяем состав сополимера по формуле

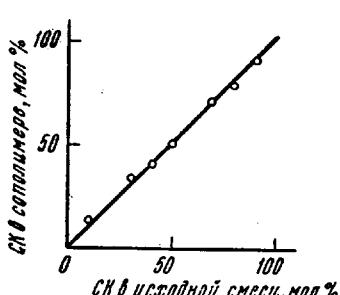
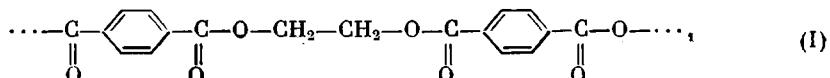
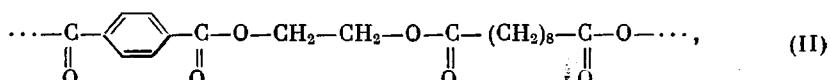


Рис. 2. Зависимость состава сополимеров ЭГ — ТФК — СК, определенного методом ЯМР от состава исходной смеси

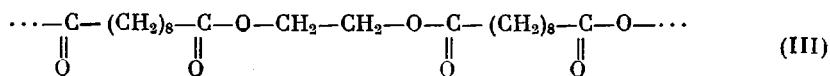
Эти три пика соответствуют трем возможным типам звеньев ЭГ в цепи сополимера: звено ЭГ находится между звеньями ТФК



между звеньями ТФК и СК



между звеньями СК



Изменение формы сигнала метиленовых протонов ЭГ в зависимости от состава сополимеров показано на рис. 3. Гомополимеры — ПЭТФ и полиэтиленсебацинат (ПЭС) — дают синглеты (рис. 3, а, 3, и) при 4,70 и 4,27δ, соответственно, так как протоны ЭГ в структурах I и III магнитно эквивалентны и образуют систему типа A_4 . В спектрах сополимеров (рис. 3, б—з) положение крайних пиков триплета ЭГ совпадает с положением синглетов в спектрах гомополимеров и имеется широкий средний пик, приписываемый нами протонам структур II. В этих структурах протоны метиленовых групп магнитно неэквивалентны и должны давать спектр системы A_2B_2 . Однако в спектрах сополимеров наблюдается лишь один широкий пик (неразрешенный мультиплет) протонов структур II и узкие пики протонов структур I и III (см. рис. 3, д и е).

Таким образом, по сигналам протонов ЭГ можно определить распределение последовательностей мономерных звеньев в цепи сополимеров ЭГ — СК — ТФК. Площади пиков при 4,70 (S_1), 4,47 (S_{II}) и 4,27δ (S_{III}) пропорциональны содержанию структур типа I, II и III соответственно:

$$n_1 = \frac{S_1}{S_1 + S_{\text{II}} + S_{\text{III}}}; \quad n_{\text{II}} = \frac{S_{\text{II}}}{S_1 + S_{\text{II}} + S_{\text{III}}}; \quad n_{\text{III}} = \frac{S_{\text{III}}}{S_1 + S_{\text{II}} + S_{\text{III}}} \quad (2)$$

Результаты определения представлены на рис. 4. Там же показаны теоретические кривые вероятности образования структур типа I, II и III, рас-

$$X_{\text{СК}} = \frac{S_1}{S_1 + 4S_{\text{II}}} \cdot 100, \quad (1)$$

где $X_{\text{СК}}$ — содержание СК в сополимере в мольных процентах. Точность определения $\pm 2\%$. Определенный таким образом состав сополимеров хорошо совпадает с составом исходной смеси (рис. 2). Очевидно, в процессе сополиконденсации не образуется побочных продуктов (например, диэтиленгликоля) и не происходит взаимодействие компонентов.

Анализ строения цепи сополимеров. Рассмотрим подробнее вид сигнала метиленовых протонов ЭГ. Как уже отмечалось (рис. 1), он состоит из трех пиков при 4,27; 4,47 и 4,70δ. Можно предположить, что эти три пика соответствуют трем возможным типам звеньев ЭГ в цепи сополимера: звено ЭГ находится между звеньями ТФК

считанные в предположении, что мономеры имеют одинаковую реакционно-способность, и процесс сополиконденсации протекает статистически. Экспериментальные значения несколько отличаются от теоретических кривых. По-видимому, распределение звеньев мономеров в цепи сополимеров ЭГ — ТФК — СК не является беспорядочным.

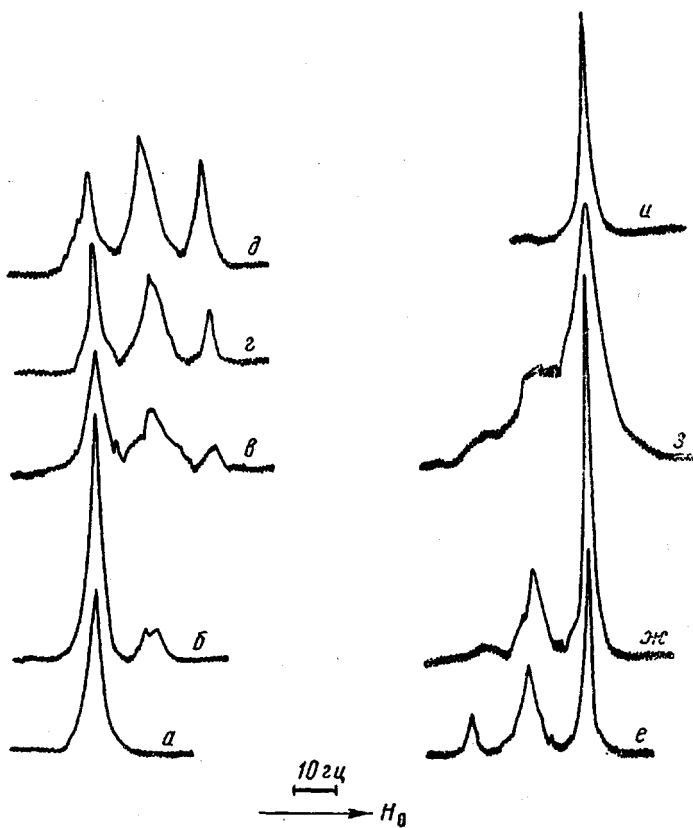


Рис. 3. Пики метиленовых протонов ЭГ в спектрах ЯМР сополимеров ЭГ — ТФК — СК

а — ПЭТФ; б — сополимер ТФК : СК = 90 : 10; в — 70 : 30; г — 60 : 40; д — 50 : 50; е — 30 : 70; ж — 20 : 80; з — 10 : 90; и — ПЭС

По полученным значениям n_I , n_{II} , n_{III} легко рассчитываются длины блоков ТФК и СК в цепи сополимеров. В сополимере с достаточно длинной цепью число блоков равно числу «границных» структур типа II — n_{II} , а число блоков из структур I равно числу блоков из структур III и равно $1/2n_{II}$. Тогда средняя длина блоков из структур I и III

$$\bar{n}_I = \frac{n_I}{\frac{1}{2}n_{II}} = \frac{2n_I}{n_{II}}; \quad \bar{n}_{III} = \frac{2n_{III}}{n_{II}} \quad (3)$$

и средняя длина блоков ТФК и СК

$$\bar{n}_{TFK} = (\bar{n}_I + 1) = \frac{2n_I + n_{II}}{n_{II}}; \quad \bar{n}_{CK} = \frac{2n_{III} + n_{II}}{n_{II}}. \quad (4)$$

Полученные результаты приведены на рис. 5, асимметрия которого также свидетельствует о нестатистическом характере сополимеризации.

Сополимеры этиленгликоля с терефталевой и фурандикарбоновой кислотами. Типичный спектр сополимера ЭГ — ТФК — ФДК приведен на рис. 6. Отнесение пиков в спектре было сделано на основании изучения спектров диметиловых эфиров ФДК и ТФК. Пик при 4,73δ принадлежит

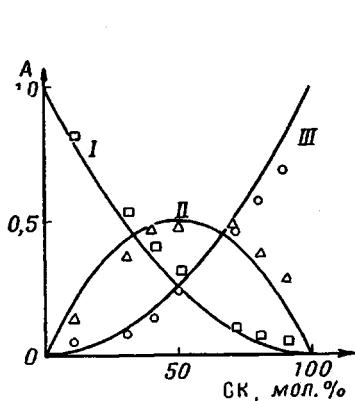


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость доли структур типа I—III (A) от состава сополимеров ЭГ — ТФК — СК

Кривые — теоретически рассчитанные для статистических сополимеров; точки — экспериментальные значения

Рис. 5. Зависимость средней длины блоков от состава сополимеров ЭГ — ТФК — СК: 1 — ТФК; 2 — СК

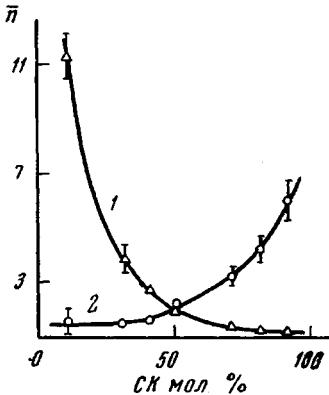
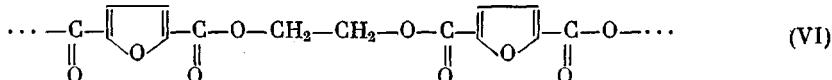
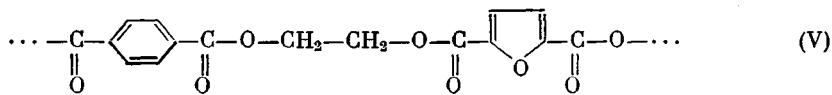
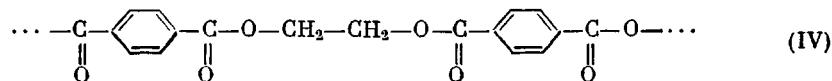


Рис. 5

метиленовым протонам ЭГ, при 5,95δ — протонам растворителя — тетрахлорэтана, при 7,25δ — протонам звеньев ФДК и при 8,1δ — протонам звеньев ТФК. По соотношению площадей пиков при 8,1 и 7,25δ, учитывая, что звенья ТФК содержат четыре, а звенья ФДК два протона, мы рассчитали мольные доли компонентов в сополимерах. Рассчитанный по спектрам ЯМР состав сополимеров в пределах ошибок ($\pm 2\%$) совпадает с составом исходной смеси.

В сополимерах ЭГ — ТФК — ФДК также возможны три типа звеньев ЭГ:



Однако разница между химическими сдвигами метиленовых протонов ЭГ в структурах IV и VI должна быть меньше, чем в аналогичных структурах в сополимерах ЭГ — ТФК — СК, так как различие в дезэкранирующем влиянии на метиленовые протоны для бензольного и фуранового кольца не так велико, как для бензольного кольца и углеводородной цепочки. Действительно, в спектре смеси гомополимеров — ПЭТФ и ПЭДС, растворенных в смешанном растворителе — фенол — тетрахлорэтан, пики метиленовых протонов ЭГ смешены относительно друг друга только на 7 гц. Для того, чтобы разделить пики метиленовых протонов в структурах IV, V, VI, мы снимали спектры 5—10%-ных растворов сополиэфиров в смеси фенол — тетрахлорэтан 1 : 3. На рис. 7 показаны сигналы метиленовых протонов ЭГ в сополимерах различного состава. Зависимость формы сиг-

нала от состава такова же, как в сополимерах ЭГ — ТФК — СК (рис. 3). Аналогично тому, как это было сделано для сополимеров ЭГ — ТФК — СК, мы приписали крайний пик со стороны слабого поля протонам ЭГ в структурах IV, крайний пик со стороны сильного поля структурам VI и средний — структурам V. Провести разделение пиков было значительно труднее, чем в спектрах сополимеров ЭГ — ТФК — СК, так как пики различных структур в сополимере ЭГ — ТФК — ФДК смешены лишь на 3—4 гц, в то время как у сополимеров ЭГ — ТФК — СК — на 12—14 гц. При разделении пиков предполагалась, что боковые линии симметричны. Были определены доли структур IV, V, VI в цепи сополимеров, рассчитаны средние длины блоков и показано, что сополиэфиры ЭГ — ТФК — ФДК не являются статистическими.

Изучение кристаллизации сополимеров методом ЯМР широких линий

В работах [9, 10] было показано, что кристаллизация аморфного ПЭТФ выше температуры стеклования отражается на температурной зависимости второго момента линий ЯМР. Это позволило [11] изучать кристаллизацию ПЭТФ, проводя процесс непосредственно в датчике спектрометра ЯМР широких линий при непрерывной записи спектров. При кристаллизации сополимеров происходит существенное изменение формы линий ЯМР (рис. 8). С ростом времени прогрева при 110° узкая линия первоначально аморфного материала превращается в кривую с широкими «крыльями», характерную для частично кристаллического

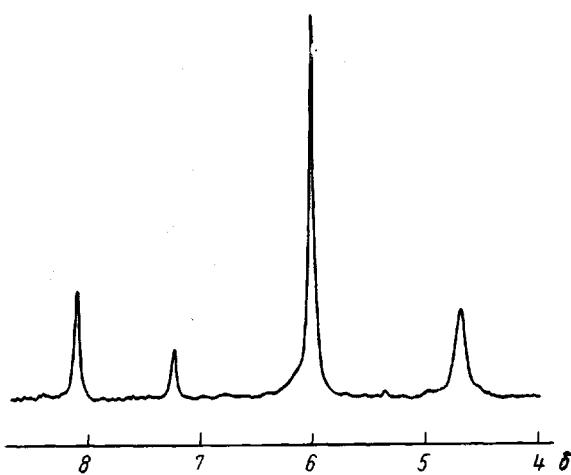


Рис. 6. Спектр ЯМР высокого разрешения раствора сополимера ЭГ — ТФК — ФДК в тетрахлорэтане при 125°. Соотношение компонент ТФК : ФДК = 50 : 50

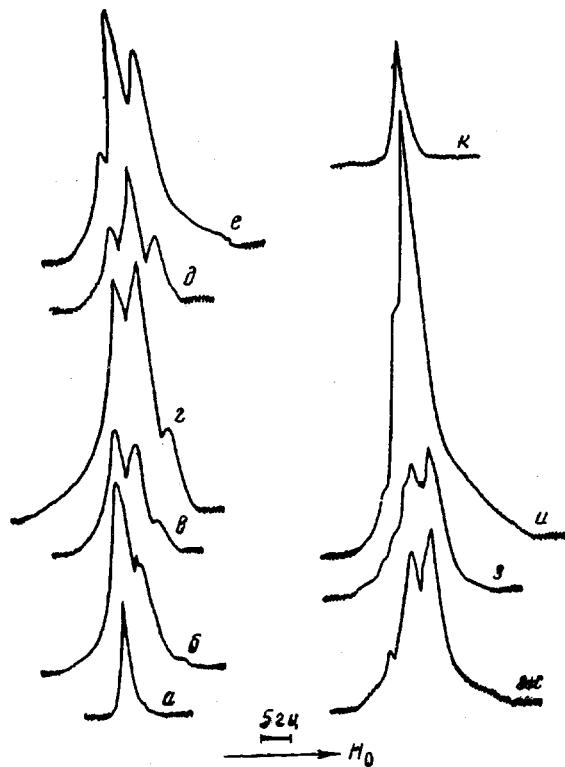


Рис. 7. Пики метиленовых протонов ЭГ в спектрах ЯМР сополимеров ЭГ — ТФК — ФДК:
 α — ПЭТФ; β — сополимер ТФК — ФДК = 80 : 20; γ — 70 : 30; δ — 60 : 40; δ — 50 : 50; ϵ — 40 : 60; ζ — 30 : 70; ζ — 20 : 80; η — 10 : 90; κ — ПЭДС

образца. Это приводит к значительному росту второго момента линий ЯМР.

Мы изучали кристаллизацию сополимеров по изменению второго момента линии ЯМР в ходе процесса. Температура кристаллизации 110° наиболее подходит для кинетических исследований методом ЯМР, так как процесс завершается за 3—4 часа.

Сополимеры этиленгликоля с терефталевой и себациновой кислотами. Система ЭГ — ТФК — СК изучена довольно подробно [12, 13]. При сопо-

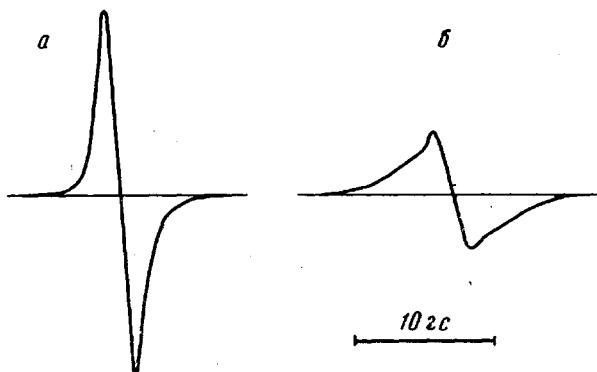


Рис. 8. Спектры ЯМР широких линий сополимера ЭГ — ТФК — ФДК с соотношением ТФК : ФДК = 80 : 20. Время от начала прогрева при 110° : а — 15; б — 165 мин.

ликонденсации ЭГ и ТФК с небольшим количеством СК образуются сополимеры, в цепи которых преобладают звенья ПЭТФ. Рентгенограммы сополимеров показывают, что при содержании СК до 30% сохраняется кристаллическая структура ПЭТФ, но степень кристалличности сильно уменьшается. Сополимеры с содержанием СК больше 30% являются аморфными каучукоподобными веществами.

Согласно нашим данным, кривые изменения второго момента линии ЯМР в ходе кристаллизации (рис. 9) показывают, что введение 10% СК в сополимер снижает скорость кристаллизации, а при 30% СК сополимер уже не кристаллизуется при 110° . Средняя длина блоков ТФК в этих сополимерах по нашим данным $\bar{n}_{\text{TFK}} = 11,3 \pm 0,8$ и $3,9 \pm 0,5$, соответственно. Таким образом, сополимер, у которого $\bar{n}_{\text{TFK}} \sim 4$, уже не способен кристаллизоваться в условиях наших опытов.

Сополимеры этиленгликоля с терефталевой и фурандикарбоновой кислотами. Кинетика кристаллизации сополимеров ЭГ — ТФК — ФДК не описана в литературе. Как пока-

Рис. 9. Изменение второго момента линии ЯМР в ходе кристаллизации сополимеров ЭГ — ТФК — СК в датчике спектрометра при 110° :

1 — ПЭТФ; 2 — сополимер ТФК : СК = 90 : 10; 3 — 70 : 30

зывают кривые изменения второго момента линии ЯМР (рис. 10), при введении в сополимер 20—25% ФДК скорость кристаллизации еще довольно высока. Сополимеры, содержащие более 30% ФДК, не кристаллизуются при 110° . Средняя длина блоков ТФК в сополимерах с составом ТФК : ФДК = 80 : 20 и 70 : 30, определенная нами по спектрам ЯМР высокого разрешения, равна $9,6 \pm 1,1$ и $5,9 \pm 1,0$ соответственно. Таким обра-

зом, критическая длина блоков ТФК, при которой возможна кристаллизация сополимеров, находится в этом интервале значений $6 < \bar{n}_{kp} < 10$.

Контрольные рентгенограммы подтвердили, что сополимеры, содержащие 30% и более ФДК, а также гомополимер ПЭДС остаются аморфными после прогрева в течение 3–5 час. при 110°. Абсолютное значение второго момента линии ЯМР ПЭДС и обогащенных ФДК сополимеров при 110° довольно высоко (рис. 10). Мы сняли температурную зависимость второго момента для ПЭДС в интервале температур от 20 до 190°. До 80° второй момент сохраняет постоянное значение $\sim 8 \text{ g}c^2$. Выше 80° линия сужается, и второй момент постепенно уменьшается до $\sim 2 \text{ g}c^2$ при 160°. Это уменьшение второго момента выше 80° связано с переходом ПЭДС из стеклообразного в высокоэластическое состояние. При 180° у линии ЯМР появляются очень небольшие крылья, и второй момент несколько возрастает, что объясняется кристаллизацией образца. Рентгеноструктурное исследование ПЭДС показало, что образец, прогретый в течение нескольких часов при 180°, имеет очень малую степень кристалличности.

Сополимеры этиленгликоля с терефталевой и изофталевой кислотами. Анализ состава сополимеров ЭГ — ТФК — ИФК описан в работе Мурано с сотр. [4], однако определить распределение последовательностей мономерных звеньев этим авторам не удалось, так как сигналы метиленовых протонов ЭГ в структурах ТФК — ЭГ — ТФК и ИФК — ЭГ — ИФК имеют очень близкие химические сдвиги.

Мы изучали кристаллизацию двух образцов сополимеров ЭГ — ТФК — ИФК с соотношением компонентов ТФК — ИФК = 95 : 5 и 75 : 25. Кривые изменения второго момента линии ЯМР показывают, что введение в сополимер 5% ИФК замедляет процесс кристаллизации, а сополимер, содержащий 25% ИФК, при 110° не кристаллизуется.

Выходы

1. Разработаны методы определения состава и строения цепи сополиэфиров этиленгликоля с терефталевой и себациновой кислотами и этиленгликоля с терефталевой и фурандикарбоновой кислотами по спектрам ЯМР высокого разрешения. Определен состав этих сополимеров, рассчитаны средние длины блоков в цепи.

2. Изучена кристаллизация сополиэфиров и способность к кристаллизации сопоставлена с составом и строением цепи.

Научно-исследовательский
институт пластических масс

Поступила в редакцию
19 VI 1967

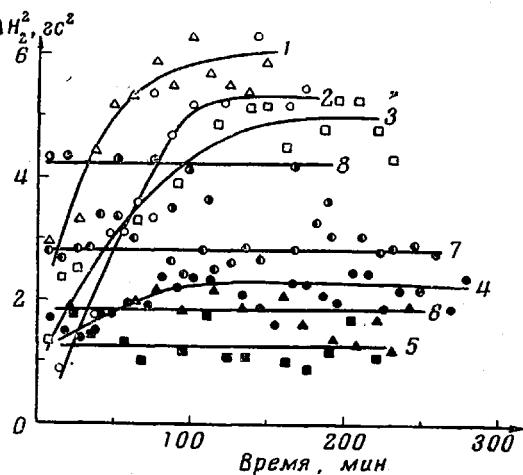


Рис. 10. Изменение второго момента линии ЯМР в ходе кристаллизации сополимеров ЭГ — ТФК — ФДК в датчике спектрометра при 110°:

1 — ПЭТФ; 2 — сополимер ТФК — ФДК = 80 : 20;
3 — 75 : 25; 4 — 70 : 30; 5 — 65 : 35; 6 — 50 : 50;
7 — 20 : 80; 8 — ПЭДС

ЛИТЕРАТУРА

1. Харвуд, Химия и технология полимеров, 1966, № 8, 3.
 2. U. Johnsen, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 70, 320, 1966.
 3. D. F. Pergival, M. R. Stevens, Analyt. Chem., 36, 1574, 1964.
 4. M. Murano, Y. Kaneishi, R. Yamadera, J. Polymer Sci., A3, 2698, 1965.
 5. T. Nagada, N. Ueda, Chem. High. Polymers, Japan, 22, 685, 1965.
 6. А. Н. Любимов, И. З. Белипкий, И. Я. Слоним, А. Ф. Вареник, В. И. Федоров, Заводск. лаб., 32, 1163, 1966.
 7. А. Н. Любимов, А. Ф. Вареник, И. Я. Слоним, Заводск. лаб., 28, 991, 1962.
 8. N. S. Bhacca, L. F. Johnson, J. N. Shoolery, Varian NMR Spectra Catalog, Palo Alto, California, vol. I, 1962.
 9. А. И. Маклаков, Г. Г. Пименов, Высокомолек. соед., 7, 536, 1965.
 10. Л. Г. Казарян, Я. Г. Урман, Ж. структ. химии, 7, 54, 1966.
 11. Р. Я. Сагитов, А. И. Маклаков, Высокомолек. соед., 8, 1003, 1966.
 12. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953, стр. 250.
 13. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», 1966, стр. 95.
-

STUDY OF COPOLYMERS OF ETHYLENEGLYCOLE AND DICARBOXYLIC ACIDS BY MEANS OF NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE

*T. S. Khramova, Ya. G. Urman, O. A. Mochalova, F. M. Medvedeva,
I. Ya. Slonim*

Summary

Composition and structure of copolymers of ethyleneglycole with terephthalic and sebacic acids and ethyleneglycole with terephthalic and furandicarboxylic acids has been studied with high resolution NMR spectroscopy. By means of broad-line NMR spectroscopy it has been shown that ability of crystallization remains only if length of segments of terephthalic acid in chain is not less than six units.
